Beiträge zur Kenntniss des Aloïns

der

Barbados-, Curaçao- und Natalaloë.

Inaugural-Dissertation

vorgelegt der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexander-Universität Erlangen

zur

Erlangung der Doktorwürde

von

Eme Groenewold

aus

Woltzeten in Ostfriesland.

Marburg
Buchdruckerei Fr. Sömmering.
1889.

I.

Aloïn aus Barbadosaloë.

Thomas Smith[1]), Apotheker in Edinburgh, gelang es im Jahre 1850 aus der Barbadosaloë einen krystallisirbaren Körper abzuscheiden, den er mit dem Namen Aloïn belegte. Im folgenden Jahre wurde das Aloïn von *John Stenhouse*[2]) näher untersucht und analysirt, und er ertheilte demselben die Formel $C^{17}H^{18}O^{7}$.

Später wurden die Untersuchungen über das Barbadosaloïn von *Liebelt*[3]) wieder aufgenommen. Die analytischen Zahlen dieses Forschers weichen bedeutend von denen ab, welche *Stenhouse* ermittelt hatte, er giebt dem Aloïn die Formel $C^{15}H^{16}O^{7}$, und wird hierfür in seinen Vermuthungen bestärkt, weil *E. v. Sommaruga* und *Egger*[4]) einem Aloïn, welches aus Soeotrinaaloë dargestellt war, dieselbe Formel gegeben hatten, und weil beideAloïne in ihrem Verhalten gegen Salpetersäure übereinstimmten.

E. Schmidt[5]) unterzog das Aloïn einer nochmaligen Prüfung und ertheilte demselben die Formel $C^{16}H^{18}O^{7}$, übereinstimmend mit *Tilden*[6]), der sich auch mit diesem Körper beschäftigt hatte.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 77. 208.

[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 77. 208.

[3]) Inaugural-Dissert. Jena 1875.

[4]) Wiener Anz. 1874, 115 u. chem. Centralbl. 1874, 422.

[5]) Archiv d. Pharm. 1876, 496.

[6]) Jahresber. d. Fortschr. d. Pharm. 1875, 43. Archiv d. Pharm. 1876, 501.

Schliesslich seien noch die Untersuchungen über die verschiedenen Aloïne von *Treumann*[1]) erwähnt; derselbe gab dem Aloïn aus Barbadosaloë die Formel $C^{48}H^{58}O^{20}$ oder auf 7 Atome Sauerstoff berechnet $C^{17}H^{20}O^{7}$.

In Anbetracht dieser Meinungsverschiedenheiten über das Aloïn und der im allgemeinen noch geringen Kenntniss desselben unternahm ich es, diesem Gegenstande näher zu treten.

Darstellung des Aloïns.

Da es hauptsächlich darauf ankam, mit einem echten Barbadosaloïn zu arbeiten, so wurde dasselbe selbst bereitet, und zwar diente zur Darstellung eine Aloë, welche von *Gehe & Comp.* in Dresden bezogen war, und die sich durch ihr Aeusseres als eine echte Barbadosaloë zu erkennen gab. Bei der Darstellung des Aloïns verfuhr ich nach dem von *Tilden*[2]) angegebenen Verfahren, da nach diesem, wie *Liebelt*[3]) in seiner Arbeit bewiesen hat, die grösste Ausbeute an Aloïn erhalten wird.

2 Kilo grobgepulverter Aloë wurden in 20 Liter kochenden, schwefelsäurehaltigen Wassers gelöst und wurde die Lösung nach dem Erkalten von dem ausgeschiedenen Harze abgegossen. Dieselbe wurde dann filtrirt und im Wasserbade ohne Umrühren bis auf 4 Kilo eingeengt. Das Umrühren der heissen Flüssigkeit ist zu vermeiden, weil dadurch ein grosser Theil des

[1]) Inaugural-Dissert. Dorpat 1880.
[2]) Jahresber. d. Fortschr. d. Pharm. 1871, 15.
[3]) Inaugural-Dissert. Jena 1875.

Aloïns oxydirt und so die Ausbeute bedeutend vermindert wird. Nach etwa acht Tagen wurde die Mutterlauge von der ausgeschiedenen Krystallmasse abgegossen und letztere in einen lose verstopften Trichter gebracht, um die anhaftende Flüssigkeit möglichst abtropfen zu lassen. Die Krystalle durch Absaugen mittelst der Wasserstrahlluftpumpe von der Mutterlauge zu befreien, erwies sich als nicht zweckmässig, da die dicke, syrupartige Flüssigkeit die Poren des Filtrirpapiers sofort verstopfte. Auch durch Pressen liess sich die Mutterlauge nur schlecht entfernen, ausserdem ging dabei ein grosser Theil der feinen Krystalle mit durch das Presstuch. Die Krystallmasse wurde dann in der Hälfte ihres Gewichts heissen Alkohols von 70 % gelöst. Die nach 24 Stunden ausgeschiedenen Krystalle konnten, da sie schon bedeutend grösser ausgebildet waren als die ersten, durch Absaugen und Nachwaschen mit verdünntem Alkohol von der Mutterlauge befreit werden. Die Krystalle löste ich wieder in der Hälfte ihres Gewichts 70 procentigen Alkohols und wiederholte das Umkrystallisiren so oft, etwa sieben- bis achtmal, bis das Aloïn eine hell citronengelbe Farbe besass und auf dem Platinbleche, ohne irgend welchen Rückstand zu hinterlassen, verbrannte.

Die alkoholischen Mutterlaugen, welche ich beim Umkrystallisiren des Aloïns erhielt, vereinigte ich und konnte aus denselben durch Eindampfen noch eine beträchtliche Menge von Krystallen erhalten.

Die ursprüngliche, wässerige Mutterlauge dampfte ich etwas ein und stellte sie wieder längere Zeit hindurch bei Seite; es schieden sich aber keine Krystalle mehr aus, sondern sie verharzte vollkommen. *Liebelt* da-

gegen erhielt aus der Mutterlauge eine zweite und sogar noch eine dritte Krystallisation. Auch versuchte ich, den Mutterlaugen das Aloïn durch Dialyse zu entziehen, es konnten aber auf diese Weise nach längerer Zeit nur Spuren von Aloïn gewonnen werden. Die Ausbeute betrug bei verschiedenen Darstellungen immer annähernd 10 %, während *Liebelt* aus der von ihm verarbeiteten Aloësorte 20 % erhielt.

Eigenschaften des Aloïns.

Das auf diese Weise bereitete Barbadosaloïn bildet kleine, blassgelbliche, nadelförmige Krystalle, welche zu warzigen Drusen vereinigt sind. In kaltem Wasser ist es ziemlich schwer löslich, dagegen löst es sich in heissem Wasser sehr leicht und krystallisirt daraus beim Erkalten in seidenglänzenden Nadeln. Kocht man die Lösung einige Minuten, so nimmt sie rasch eine dunklere Farbe an, die nach einiger Zeit in eine braune übergeht. Ebenso wird eine kalt bereitete Lösung nach einigen Tagen dunkelbraun. In kaltem Alkohol löst sich das Aloïn etwas leichter als in Wasser, in heissem Alkohol löst es sich in sehr beträchtlicher Menge. Die alkoholische Lösung ist weit beständiger als die wässerige. In Aether ist das Aloïn sehr schwer löslich, ebenso in Chloroform, Petroleumäther und Benzol. In Essigsäure löst es sich dagegen sehr leicht; diese Lösung wird durch den Einfluss der Luft merkwürdiger Weise gar nicht verändert. Ist das Aloïn nicht ganz trocken, so nimmt es, ebenso wie die wässerige Lösung, besonders wenn es noch dem Lichte ausgesetzt ist, eine dunkel rothbraune Farbe an. Diese

Färbung macht sich besonders an den Spitzen der Krystalle zuerst bemerkbar. Aus diesem Grunde trocknete ich das Aloïn immer möglichst rasch, indem ich es mittelst eines groben Siebes in sehr dünner Schicht ausbreitete.

Den Schmelzpunkt des wasserfreien Aloïns fand ich bei 147° (*Schmidt* 146—148°, *Stenhouse* 150°). In kalter, concentrirter Schwefelsäure löst sich das Aloïn mit hellgelber Farbe auf, dieselbe verändert sich selbst nach langer Zeit durchaus nicht, fügt man ein Körnchen Kaliumdichromat zu, so geht die Farbe in eine dunkelgrüne über. Hält man über die Lösung des Aloïns in concentrirter Schwefelsäure einen mit rauchender Salpetersäure befeuchteten Glasstab, so verändert sich die Färbung nicht. Diese von *Histed*[1]) angegebene Reaction dient zur Unterscheidung des Barbadosaloïns vom Natalaloïn (s. Seite 41). Fügt man dagegen zur Lösung des Aloïns in Schwefelsäure einen Tropfen concentrirter Salpetersäure, so verschwindet die gelbe Farbe fast gänzlich und geht schliesslich in eine blass röthliche über.

Als eine sehr empfindliche Reaction, welche zum Nachweise sehr kleiner Mengen von Aloïn und Aloë dient, möchte ich noch die *Klunge*'sche[2]) Cupraloïnreaction erwähnen, die ich selbst mehrfach ausgeführt habe, und deren Brauchbarkeit ich bestätigen kann. Diese Reaction wird in der Weise ausgeführt, dass man die stark verdünnte wässerige Lösung mit einer geringen Menge von Kupfersulfat versetzt, wodurch eine Gelbfärbung derselben eintritt; fügt man dann

[1]) Jahresber. d. Fortschr. d. Pharm. 1871, 20.

[2]) Jahresber. d. Fortschr. d. Pharm. 1881/82, 78 u. 1883/84, 74.

etwas Chlornatrium oder Bromkalium und schliesslich etwas Alkohol hinzu, so geht die gelbe Farbe in eine rothe über.

Analyse des Aloïns.

Bei der Bestimmung des Krystallwassergehaltes war *Liebelt* zu dem Resultat gekommen, dass das Aloïn entweder mit einem, zwei oder drei Molecülen Wasser krystallisiren könne, er fand den Wassergehalt schwankend zwischen 5,89 und 14,29 %. Diese Eigenschaft des Aloïns glaubt er auf die Bedingungen, Temperatur und Concentration der Lösung, welche beim Krystallisiren obwalten, zurückführen zu müssen. Ich habe nun versucht, bei den Krystallisationen immer dieselben Bedingungen inne zu halten; ich liess das Aloïn einmal aus Wasser im Verhältniss 1 : 10 und sonst aus 70 procentigem Alkohol 2 : 1 krystallisiren.

Der Verlust des lufttrockenen, aus Wasser krystallisirten Aloïns betrug bei 100° im Vacuum getrocknet für:

1) 0,3679 gr Subst. 0,0398 gr = 10,82 % H^2O

aus Alkohol krystallisirt; für:

2) 0,2149 gr Aloïn 0,0328 gr = 15,26 % H^2O
3) 0,2380 „ „ 0,0361 „ = 15,17 % „
4) 1,0433 „ „ 0,1588 „ = 15,22 % „
5) 0,9973 „ „ 0,1519 „ = 15,23 % „

Diese vier Proben wurden in derselben Weise wie das aus Wasser krystallisirte Aloïn getrocknet.

Zwei weitere Mengen, von einer anderen Darstellung herrührend, trocknete ich anfangs über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht und dann bei 100° im Wasserstoffstrome.

Ueber Schwefelsäure verloren:

6) 0,8971 gr Substanz 0,1220 gr = 13,60 % H^2O
7) 0,9607 „ „ 0,1308 „ = 13,62 % „

Im Wasserstoffstrome bei 100° getrocknet, verminderte sich das Gewicht bei:

6) noch um 0,0223 gr = 2,48 % H^2O
7) „ „ 0,0223 „ = 2,32 % „

Daraus ergiebt sich ein Gesammtverlust an H^2O bei:

6) von 16,08 %
7) „ 15,94 %.

Ich kann demnach der Ansicht *Liebelt*'s nicht beipflichten, dass das Aloïn über Schwefelsäure sein Krystallwasser vollständig verlieren soll, zumal ich beide Proben etwa vier Monate über Schwefelsäure hatte stehen lassen.

Da, wie schon angedeutet, die analytischen Daten von *Stenhouse, Liebelt, E. Schmidt* und *Treumann* unter einander sehr differiren, so habe auch ich zur Controlle eine Reihe von Analysen ausgeführt.

Stenhouse fand für Aloïn, das über Schwefelsäure getrocknet war, folgende Werthe:

	I.	II.
C	59,39 %	59,24 %
H	5,97 „	5,79 „

Aloïn, das bei 100° getrocknet war, gab bei der Verbrennung:

	I.	II.	III.
C	60,51 %	60,67 %	60,72 %
H	5,66 „	5,65 „	5,42 „

Liebelt fand im Mittel:

C 58,46 %, H 5,61 %.

E. Schmidt dagegen:

C 59,23 %, H 5,61 %.

Treumann fand als Mittelzahl für Aloïn, das zwei Wochen hindurch bei 110° getrocknet war:

C 59,334 %, H 6,3299 %

und für ein Aloïn, das fünf Monate hindurch über Schwefelsäure getrocknet war:

C 58,685 % H 5,890 %.

Das Material, welches *Liebelt* zu seinen Analysen verwandte, war bei 100° getrocknet, *E. Schmidt* dagegen analysirte im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknetes Aloïn. Die Differenz zwischen seinen Zahlen und denen von *Liebelt* glaubt *Schmidt* auf die Art des Trocknens zurückführen zu müssen, da das Aloïn beim anhaltenden Erhitzen an der Luft in Folge einer Oxydation eine dunklere Farbe annimmt.

Ich habe auf das Austrocknen des Aloïns die grösste Sorgfalt verwandt, und zwar geschah dasselbe entweder im Vacuum bei 100° (Analysen 1—6) oder im Wasserstoffstrome bei 100—110° (Analysen 7 und 8). Das Material für die Analysen 9 und 10 endlich war nur über Schwefelsäure getrocknet.

Da ich die Bemerkung machte, dass das trockene Aloïn sehr hygroskopisch war, so trocknete ich dasselbe nach dem Abwägen im Schiffchen wieder in derselben Weise wie vorher.

Als ein Beweis für die Eigenschaft des Aloïns, leicht Feuchtigkeit anzuziehen, möge folgende Zahl dienen: 0,6826 gr trockenes Aloïn vermehrten sich

innerhalb einer Stunde an der Luft um 0,0127 gr = 1,86 % an Gewicht.

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd erhielt ich folgende Resultate:

1)	0,3281 gr	gaben 0,7213 gr CO^2	und 0,1569 gr H^2O
2)	0,1821 „	„ 0,4016 „	„ 0,0889 „ „
3)	0,2019 „	„ 0,4438 „	„ 0,0963 „ „
4)	0,2189 „	„ 0,4807 „	„ 0,1038 „ „
5)	0,2028 „	„ 0,4456 „	„ 0,0960 „ „
6)	0,2629 „	„ 0,5780 „	„ 0,1278 „ „
7)	0,1727 „	„ 0,3795 „	„ 0,0840 „ „
8)	0,1750 „	„ 0,3853 „	„ 0,0872 „ „
9)	0,2529 „	„ 0,5527 „	„ 0,1264 „ „
10)	0,2128 „	„ 0,4626 „	„ 0,1065 „ „

Daraus berechnen sich folgende Procente:

	I.	II.	III.
C	59,95 %	60,13 %	59,93 %
H	5,30 „	5,44 „	5,30 „
O	34,75 „	34,43 „	34,77 „

	IV.	V.	VI.
C	59,89 %	59,91 %	59,95 %
H	5,25 „	5,28 „	5,40 „
O	34,86 „	34,81 „	34,65 „

	VII.	VIII.	Mittel.
C	59,93 %	60,06 %	59,97 %
H	5,39 „	5,54 „	5,36 „
O	34,68 „	34,40 „	34,67 „

	IX.	X.	Mittel.
C	59,59 %	59,30 %	59,44 %
H	5,54 „	5,55 „	5,54 „
O	34,87 „	35,15 „	35,02 „

Aus den Analysen I.—VIII. lassen sich zunächst folgende empirische Formeln ableiten:

1) $C^{23}H^{24}O^{10}$, welche verlangt:

C 60,00 %
H 5,22 „
O 34,78 „ und

2) $C^{16}H^{16}O^{7}$, welche einen Gehalt von:

C 60,00 %
H 5,00 „
O 35,00 „

bedingt.

Für die ermittelten Zahlen passt am besten die Formel $C^{23}H^{24}O^{10}$, jedoch möchte ich für das Barbadosaloïn die Formel $C^{16}H^{16}O^{7}$ aufstellen, weil dieselbe sehr gut mit den Brom- und Acetylderivaten übereinstimmt, wie ich später zeigen werde. Für die zweite Formel ist der Gehalt an Wasserstoff allerdings etwas zu hoch gefunden worden, doch wird dieser Fehler dadurch zu erklären sein, dass das Aloïn sehr hygroskopisch ist, und auch dadurch, dass man bei der Elementaranalyse meistens den Wasserstoffgehalt etwas zu hoch findet.

Die Analysen IX. und X., welche mit einem Materiale ausgeführt wurden, das nur über Schwefelsäure im Vacuum bei Zimmertemperatur getrocknet also nicht vollkommen wasserfrei war, stimmen mit den von *E. Schmidt* gefundenen Zahlen sehr gut überein.

In Bezug auf den Gehalt an Krystallwasser verhalten sich die beiden Formeln folgendermassen (Vergleiche Seite 8 und 9):

1) $C^{23}H^{24}O^{10} + 3H^2O$

verlangt:	gefunden:
10,51 % H^2O	10,82 % H^2O

$C^{23}H^{24}O^{10} + 4H^2O$

verlangt:	gefunden:
13,54 % H^2O	13,60 % H^2O
	13,62 % „

$C^{23}H^{24}O^{10} + 4^1/_2H^2O$

verlangt:	gefunden:
14,97 % H^2O	15,26 % H^2O
	15,17 % „
	15,22 % „
	15,23 % „

$C^{23}H^{24}O^{10} + 5H^2O$

verlangt:	gefunden:
16,36 % H^2O	16,08 % H^2O
	15,94 % „

2) $C^{16}H^{16}O^7 + 2H^2O$

berechnet:	gefunden:
10,11 % H^2O	10,82 % H^2O

$C^{16}H^{16}O^7 + 3H^2O$

berechnet:	gefunden:
14,44 % H^2O	15,26 % H^2O
	15,17 % „
	15,22 % „
	15,23 % „

$C^{16}H^{16}O^7 + 3^1/_2H^2O$

berechnet:	gefunden:
16,36 % H^2O	16,08 % H^2O
	15,94 % „

Nimmt man für das Aloïn die Formel $C^{16}H^{16}O^7$ an, so kommt dem aus einer concentrirten, alkoho-

lischen Lösung krystallisirten lufttockenen Aloïn die Formel $C^{16}H^{16}O^7 + 3^1/_2\ H^2O$ zu.

Wie aus obenstehenden Zahlen ersichtlich ist, scheint das Aloïn über Schwefelsäure nur drei Molecüle Krystallwasser zu verlieren, während das letzte halbe Molecül erst bei 100° abgegeben wird.

Einwirkung von Brom auf Aloïn.

Weil ich bei den Analysen des reinen Aloïns wesentlich andere Resultate erhalten hatte wie *Stenhouse*, *Liebelt*, *Schmidt* und *Trcumann*, so hielt ich es für nothwendig, auch das Product, welches bei der Einwirkung von Brom auf Aloïn entsteht, näher zu untersuchen.

Bei der Darstellung des Bromaloïns verfuhr ich in zweierlei Weise. Bei der ersten Bereitung wurde eine kalte, wässerige Lösung von Aloïn 1 : 20 in eine grosse, überschüssige Menge gesättigten Bromwassers gegossen, dabei entstand sofort ein gelber, flockiger Niederschlag von Bromaloïn. Nach dem Absetzen des Niederschlages goss ich die überstehende Flüssigkeit ab und rührte den Niederschlag wieder mit Wasser an. Nachdem derselbe so dreimal ausgewaschen war, wurde er auf einem Filter gesammelt, abgepresst und in verdünntem Alkohol gelöst. Die nach 24 Stunden ausgeschiedenen Krystalle krystallisirte ich noch dreimal aus 70procentigem Alkohol um. Die aus den Mutterlaugen sich ausscheidenden Krystalle wurden nicht weiter berücksichtigt, da diedieselben hauptsächlich die bromärmeren und bromreicheren Verbindungen enthalten, wie *E. Schmidt* [1]) bewiesen hat.

[1]) Arch. d. Pharm. 1876, 506.

Bei der zweiten Darstellung des Bromaloïns goss ich das Bromwasser in die kalte Aloïnlösung, welche dieselbe Concentration besass wie die bei der ersten Bereitung. Dabei färbte sich die Flüssigkeit anfangs blutroth, und erst, als Bromwasser im Ueberschuss vorhanden war, bildete sich der gelbe Niederschlag von Bromaloïn. Derselbe wurde genau in der Weise, wie oben angegeben, gewaschen und auch eben so oft umkrystallisirt.

Bei der Behandlung des Aloïns mit Brom werden wahrscheinlich Wasserstoffatome gegen Brom ausgetauscht, denn die Flüssigkeit nimmt stark sauere Reaction an, herrührend von gebildeter Bromwasserstoffsäure, gleichzeitig scheint aber auch das Brom oxydirend zu wirken, denn die vom Bromaloïn abfiltrirte Flüssigkeit hinterliess beim Verdunsten im Wasserbade eine bedeutende Menge eines harzigen Rückstandes.

Ich habe mehrfach versucht, das rothe, intermediäre Product, welches beim Eingiessen von Bromwasser in Aloïnlösung entsteht, zu gewinnen, es resultirten aber immer nur harzartige Massen, welche sich jeder weiteren erfolgreichen Behandlung entzogen.

Den Schmelzpunkt des Bromaloïns fand ich übereinstimmend mit den früheren Beobachtern bei 191°.

Das Bromaloïn giebt bei der *Klunge*'schen Reaction auf Zusatz von Chlornatrium und Alkohol keine Rothfärbung, dagegen färbt sich die Lösung sogar bei starker Verdünnung mit Kupfersulfat deutlich gelb.

Analyse des Bromaloïns I.

1) 0,7843 gr verloren beim Trocknen bei 100° 0,0999 gr an Gewicht = 12,74 % H^2O.

2) 0,5345 gr in derselben Weise getrocknet nahmen um 0,0679 gr ab = 12,70 % H^2O.

3) 0,8058 gr verloren 0,0905 gr = 12,75 % H^2O.

Bei der Verbrennung mit Bleichromat erhielt ich folgende Zahlen:

1) 0,2133 gr gaben 0,2684 gr CO^2 und 0,0529 gr H^2O = 34,32 % C und 2,77 % H.

2) 0,1932 gr lieferten 0,2438 gr CO^2 und 0,0488 gr H^2O = 34,42 % C und 2,80 % H.

Der Bromgehalt wurde nach der Methode von *Carius* bestimmt, es lieferten:

1) 0,2451 gr 0,2496 gr AgBr = 43,33 % Br
2) 0;3276 „ 0,3349 „ „ = 43,50 % „
3) 0,2845 „ 0,2895 „ „ = 43,30 % „
4) 0,3308 „ 0,3365 „ „ = 43,29 % „

Analyse des Bromaloïns II.

Die Substanz wurde bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet, es verloren:

1) 0,5402 gr 0,0612 gr = 11,33 % H^2O
2) 0,7211 „ 0,0791 „ = 10,97 % „
3) 0,9450 „ 0,1054 „ = 11,15 % „
4) 1,2655 „ 0,1422 „ = 11,24 % „

Mit Bleichromat verbrannt lieferten:

1) 0,3479 gr 0,4382 gr CO^2 und 0.0814 gr H^2O = 34,35 % C und 2,59 % H.

2) 0,2452 gr 0,3125 gr CO^2 und 0,0626 gr H^2O = 34,75 % C und 2,81 % H.

3) 0,2780 gr 0,3555 gr CO^2 und 0,0719 gr H^2O = 34,86 % C und 2,88 % H.

Bei der Brombestimmung nach *Carius* gaben:

1) 0,4045 gr 0,4091 gr AgBr = 43,04 % Br.

Bromaloïn I.

	I.	II.	III.	IV.
C	34,32 %	34,42 %	—	—
H	2,77 „	2,80 „	—	—
Br	43,33 „	43,50 „	43,30 %	43,29 %

Mittel.

C 34,37 % H 2,78 %
Br 43,35 „ O 19,50 „

Bromaloïn II.

	I.	II.	III.
C	34,35 %	34,75 %	34,86 %
H	2,59 „	2,81 „	2,88 „
Br	43,04 „	—	—

Mittel.

C 34,65 % H 2,76 %
Br 43,04 „ O 19,55 „

Wie aus dieser Zusammenstellung hervorgeht, stimmen beide Bromaloïne mit einander überein, nur der Gehalt an Krystallwasser differirt zwischen beiden um 1 %. Die Schwankungen in dem Krystallwasser bei dem Bromaloïn erwähnt auch schon *E. Schmidt*[1]).

Die Formel $C^{16}H^{13}Br^3O^7$ erfordert:

C 34,47 %
H 2,33 „
Br 43,09 „
O 20,11 „

[1]) Arch. d. Pharm. 1876, 504.

Die bei den Analysen gefundenen Zahlen stimmen mit derselben überein.

Was den Gehalt an Krystallwasser anbelangt, so nähert sich derselbe dem von 4 Molecülen: die Formel $C^{16}H^{13}Br^{3}O^{7} + 4H^{2}O$ erfordert 11,45% $H^{2}O$.

Einwirkung von Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid auf Aloïn.

Ueber ein Acetylderivat des Barbadosaloïns liegen bereits Untersuchungen von *Tilden*[1]) vor. Leider stand mir der betreffende Band vom „Pharmaceutical journal and transactions" nicht zur Verfügung, so dass ich über die Bereitungsweise desselben nichts in Erfahrung bringen konnte. Da aber *Tilden*[2]) schon früher mit Acetylchlorid ein Derivat des Natalaloïns dargestellt hatte, so lag die Vermuthung nahe, dass das Barbadosacetylaloïn auf ähnliche Weise gewonnen sei.

Ich versuchte nun anfangs mit Acetylchlorid ein Acetylderivat darzustellen, was mir indessen nicht gelungen ist. Aloïn wurde mit überschüssigem Acetylchlorid übergossen: sofort trat eine heftige Reaction unter starker Erwärmung ein, bei welcher reichliche Mengen von Chlorwasserstoff entwichen. Nachdem die Reaction beendet war, wurde das überschüssige Acetylchlorid im Wasserbade verdunstet, es blieb eine harzige Masse zurück, die in Wasser vollkommen unlöslich war, sich dagegen in Alkohol, Aether und Essigsäure löste. Ich konnte jedoch aus keinem

[1]) Pharm. journ. and transact. V, 6 N. 272 pag. 208 und Jahresber. d. Fortschr. d. Pharm. 1875. 43.

[2]) Pharm. journ. and transact. 3 Ser. II, 951 und Jahresber. d. Fortschr. d. Pharm. 1872. 28.

Lösungsmittel Krystalle erhalten, sondern beim Verdunsten desselben färbte sich die Lösung mit der Zeit immer dunkler, und es blieb eine braune, terpenthinartige Masse zurück. Ich vermuthete, dass sich das Reactionsproduct beim Verdunsten des Acetylchlorids verändert hätte, daher versuchte ich dasselbe auf andere Weise zu entfernen. Da das Acetylaloïn in Wasser sich als unlöslich erwiesen hatte, wurde bei einer anderen Darstellung, nachdem die Einwirkung des Acetylchlorids auf Aloïn vorüber war, die Lösung mit einer grossen Menge Wassers versetzt. Dabei schied sich das Reactionsproduct als eine schmierige Masse ab, die durch fortgesetztes Waschen mit heissem Wasser ganz hart und spröde wurde. Das Auswaschen wurde so oft wiederholt, bis das Wasser nicht mehr sauer reagirte. Das rückständige, gelbe Reactionsproduct verhielt sich genau so wie das erste, es löste sich leicht in Alkohol und den anderen Lösungsmitteln, aus keinem derselben schieden sich aber Krystalle aus. Die Versuche, mit Acetylchlorid ein krystallisirbares Product zu gewinnen, wurden öfters mit verschiedentlichen Abänderungen wiederholt, aber immer mit negativem Erfolge.

Anstatt des Acetylchlorids nahm ich bei einer anderen Darstellung Essigsäureanhydrid: dieses wirkte in der Kälte gar nicht auf Aloïn ein, und in der Wärme löste es dasselbe unverändert auf; wurde aber ein Tropfen concentrirter Schwefelsäure hinzugefügt, so trat sofort eine heftige Reaction ein. Das Reactionsproduct wurde ebenfalls mit Wasser gewaschen bis alle Essigsäure entfernt war und dann in Alkohol gelöst. Es gelang mir bei dieser Bereitungsweise verschiedene Male, Krystalle zu erhalten, jedoch

schieden sich stets nur wenige Krystalle aus, der grösste Theil verharzte. Manchmal schossen blendend weisse, harte, säulenförmige Krystalle an, manchmal aber bildeten sich zarte, weiche Nadeln von gelber Farbe, die immer rosettenförmig vereinigt waren. Durch Umkrystallisiren konnten dieselben leicht gereinigt werden: waren dieselben erst einmal von den verunreinigenden Beimengungen befreit, so krystallisirten beide Derivate, sowohl das erste wie das letztere, sehr gut. Die Lösungen zeigten grünliche Fluorescenz.

Ich habe auch bei der Darstellung dieser Acetylderivate mit verschiedenen Abänderungen gearbeitet, niemals wollte es mir jedoch gelingen, die ganze Menge des Reactionsproductes zum Krystallisiren zu bringen, und zwar machte ich dabei die Bemerkung, dass, wenn ich mit grösseren Mengen arbeitete, niemals eine Spur von Krystallen erhalten wurde, mit kleinen Quantitäten, 2 bis 4 Gramm Aloïn, gelangen die Versuche sehr häufig.

Welches die störenden Umstände, die die Krystallisation des Acetylaloïns verhindern, sind, habe ich nicht in Erfahrung bringen können, obgleich ich auf die Temperatur bei der Reaction, Concentration der Lösung etc. mein Augenmerk gerichtet hatte.

Wurde Aloïn mit Essigsäureanhydrid übergossen und anstatt der Schwefelsäure ein Tropfen Acetylchlorid zugefügt, so trat auch sofort eine Reaction ein. Das Product verhielt sich genau so wie die nach den oben angeführten Methoden bereiteten, es schieden sich aber niemals die harten, sondern immer die weichen, gelben Krystalle aus.

Der Schmelzpunkt des harten Acetylderivates,

Acetylaloïn I, liegt bei 140 bis 141°, ist es jedoch nicht vollkommen rein, so liegt derselbe bedeutend tiefer. Den Schmelzpunkt des weichen Acetylaloïns, Acetylaloïn II, fand ich bei 92°.

Analyse des Acetylaloïns I.

Das Acetylaloïn I enthält kein Krystallwasser, dasselbe verlor beim Trocknen bei 100° nur unmerklich an Gewicht.

Bei der Verbrennung erhielt ich folgende Resultate:

1) 0,1965 gr gaben 0,4237 gr CO^2 und 0,0908 gr H^2O = 58,83 % C und 5,14 % H.

2) 0,1983 gr gaben 0,4269 gr CO^2 und 0,0920 gr H^2O = 58,70 % C und 5,14 % H.

3) 0,2487 gr lieferten 0,5357 gr CO^2 und 0,1131 gr H^2O = 58,75 % C und 5,07 % H.

Gefunden:

	I.	II.	III.	Mittel.
C	58,83 %	58,70 %	58,75 %	58,76 %
H	5,14 „	5,14 „	5,07 „	5,12 „
O	36,03 „	36,16 „	36,18 „	36,12 „

Berechnet für $[C^{16}H^{10}(C^2H^3O)^6O^7]$:

C	58,74 %
H	4,90 „
O	36,36 „

Die gefundenen Zahlen passen also sehr gut für ein Hexaacetylaloïn.

Ein Pentaacetylaloïn $[C^{16}H^{11}(C^2H^3O)^5O^7]$ würde verlangen:

C	58,87 %
H	4,91 „
O	36,22 „

Ein Triacetylaloïn [$C^{16}H^{13}(C^2H^3O)^3O^7$] erfordert:

C	59,19 %
H	4,93 „
O	35,88 „

Wäre die Formel des Aloïns nicht $C^{16}H^{16}O^7$ sondern $C^{16}H^{18}O^7$, wie *E. Schmidt* und *Tilden* annehmen, so würde ein Hexaacetylaloïn von der Formel [$C^{16}H^{12}(C^2H^3O)^6O^7$] erfordern:

C	58,54 %
H	5,23 „
O	36,23 „

Ein Triacetylaloïn [$C^{16}H^{15}(C^2H^3O)^3O^7$] dagegen würde verlangen:

C	58,93 %
H	5,36 „
O	35,71 „

Tilden[1]) fand in seinem Acetylbarbadosaloïn:

C	58,63 %
H	5,41 „ .

Analyse des Acetylaloïns II.

Das Acetylaloïn II verlor beim Trocknen über Schwefelsäure etwas an Gewicht, und zwar nahmen 0,7093 gr um 0,0141 gr ab = 1,99 % H^2O.

Bei der Elementaranalyse des über Schwefelsäure getrockneten Präparates erhielt ich folgende Werthe.

1) 0,2306 gr gaben 0,5004 gr CO^2 und 0,1084 gr H^2O = 59,19 % C und 5,20 % H.

2) 0,3081 gr gaben 0,6692 gr CO^2 und 0,1425 gr H^2O = 59,23 % C und 5,13 % H.

[1]) Jahresber. d. Fortschr. d. Pharm. 1875, 43.

3) 0,2631 gr lieferten 0,5712 gr CO^2 und 0,1251 gr H^2O = 59,22% C und 5,28% H.

	I.	II.	III.	Mittel.
C	59,19%	59,23%	59,22%	59,21%
H	5,20 „	5,13 „	5,28 „	5,20 „
O	35,61 „	35,64 „	35,50 „	35,59 „

Diese Zahlen stimmen demnach für ein Triacetylaloïn (s. S. 21 u. 22), und zwar krystallisirt dasselbe mit einem halben Molecüle Krystallwasser. Die Formel $[C^{16}H^{13}(C^2H^3O)^3O^7] + {}^1/_2 H^2O$

verlangt:	gefunden:
1,98% H^2O	1,99% H^2O

Einwirkung von Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid auf Tribromaloïn.

Es lag die Vermuthung nahe, dass sich in das Tribromaloïn ebenso wie in das Aloïn selbst auch noch Acetylgruppen einführen liessen. Durch die Bestimmung des Broms in diesen Derivaten konnte dann schon ein sicherer Schluss gezogen werden, wieviel Wasserstoffatome gegen Acetyl ausgetauscht seien.

Wurde Bromaloïn mit Acetylchlorid übergossen, so trat auch sofort eine Reaction ein, welche jedoch nicht so energisch verlief wie beim Aloïn. Die nach dem Verdunsten des Acetylchlorids zurückbleibende Verbindung löste sich leicht in heissem Alkohol, beim Erkalten schied sie sich jedoch in amorpher Gestalt fast vollständig wieder aus. Auch aus anderen Lösungsmitteln konnten keine Krystalle erhalten werden. Beim Eingiessen in Wasser wurde das Brom-

acetylaloïn sogleich als ein gelbes Pulver niedergeschlagen.

Die Analyse dieses Körpers, welcher wasserfrei war, gab folgende Zahlen:

0,1785 gr mit Bleichromat verbrannt lieferten 0,2570 gr CO^2 und 0,0515 gr H^2O = 39,27 % C und 3,19 % H.

0,2663 gr gaben nach *Carius* 0,2139 gr AgBr = 34,17 % Br.

Auch mit Essigsäureanhydrid konnte in der oben beschriebenen Weise ein Reactionsproduct erhalten werden, das sich ebenso verhielt, wie dasjenige, welches mit Acetylchlorid dargestellt war.

Bei der Verbrennung mit Bleichromat erhielt ich folgende Resultate:

1) 0,2458 gr lieferten 0,3527 gr CO^2 und 0,0662 gr H^2O = 39,14 % C und 3,01 % H.

2) 0,3425 gr gaben 0,4934 gr CO^2 und 0,0940 gr H^2O = 39,30 % C und 3,04 % H.

Der Bromgehalt wurde nach *Carius* bestimmt, es gaben:

1) 0,3029 gr 0,2430 gr AgBr = 34,14 % Br
2) 0,1995 „ 0,1602 „ „ = 34,19 „ „

Bromacetylaloïn mit Acetylchlorid bereitet.

C	39,27 %
H	3,19 „
Br	34,17 „

Bromacetylaloïn mit Essigsäureanhydrid dargestellt.

	I.	II.	Mittel.
C	39,14 %	39,30 %	39,22 %
H	3,01 „	3,04 „	3,03 „
Br	34,14 „	34,19 „	34,17 „

Dieser Körper scheint somit vielleicht ein Gemisch von Tribromtriacetylaloïn und Tribromtetraacetylaloïn zu sein, denn ein Tribromtriacetylaloïn $|C^{16}H^{10}Br^3(C^2H^3O)^3O^7|$ verlangt:

C	38,65 %
H	2,78 „
Br	35,14 „;

ein Tribromtetraacetylaloïn $|C^{16}H^9Br^3(C^2H^3O)^4O^7|$ dagegen:

C	39,72 %
H	2,90 „
Br	33,10 „

Da die Benzoylderivate bedeutend mehr in ihrem Kohlenstoffgehalt differiren, als dies bei den Acetylderivaten der Fall ist, und daher die Anzahl der eingetretenen Benzoylgruppen sicherer zu bestimmen ist, so wurde auch die Darstellung eines Benzoylaloïns versucht. Ich liess Benzoylchlorid längere Zeit bei der Temperatur des Wasserbades auf Aloïn einwirken, es trat dabei eine Reaktion ein, aber die Einwirkung war eine tiefer greifende, denn die Masse färbte sich fast schwarz, und es blieb ein weiches Harz zurück, das sich nicht einmal vollkommen in Alkohol löste.

Ebensowenig günstig waren die Resultate, welche ich bei der Behandlung des Aloïns mit Propionsäure-

anhydrid und Isobuttersäureanhydrid unter Zusatz einer Spur concentrirter Schwefelsäure erhielt, die Reaktion zwischen den Körpern verlief zwar ganz gut, nur waren die gebildeten Produkte nicht zum Krystallisiren zu bringen. Ich nahm daher Abstand davon, weitere Derivate dieser Art darzustellen.

Von Interesse schien es ferner zu sein, ob in dem Barbadosaloïn Methoxylgruppen vorhanden seien; da sich dieselben nach der von *Zeisel*[1]) angegebenen Methode leicht bestimmen lassen, so erhitzte ich etwa 0,3 gr Aloïn im Kohlensäurestrome in dem von *Zeisel* beschriebenen Apparate mit concentrirter Jodwasserstoffsäure. Es trat aber nach längerer Zeit in der alkoholischen Silbernitratlösung keine Abscheidung der Doppelverbindung von Jodsilber mit Silbernitrat ein; es dürfte daher das Barbadosaloïn keine Methoxylgruppen enthalten.

[1]) Monatshefte für Chem. 1885. VI. 989.

II.

Aloïn aus Curaçaoaloë.

In einer Probe flüssigen Aloësaftes von Curaçao wurden zuerst von *Haaxmann*[1]) Aloïnkrystalle aufgefunden. Das Aloïn dieser Aloësorte wurde jedoch bis jetzt wenig beachtet, erst *Treumann*[2]) stellte grössere Mengen dieses Bitterstoffes dar, und analysirte denselben, ebenso auch die Bromverbindung. Bei der Analyse fand *Treumann* im Mittel 58,721 % C, 5,457 % H und 35,812 % O und berechnete daraus die Formel $C^{44}H^{49}O^{20}$ oder auf 7 O berechnet $C^{15}H^{17}O^{7}$.

Es schien mir von vorn herein nicht sehr wahrscheinlich zu sein, dass das Aloïn der Curaçaoaloë von dem der Barbadosaloë verschieden sein sollte, da doch beide Aloësorten von derselben Pflanze, von Aloë vulgaris *Lam.*, stammen. Beide Drogen sind allerdings äusserlich ganz verschieden, obgleich nach *Flückiger*[3]) die Bereitungsweise derselben die gleiche sein soll.

Die Droge, welche mir zur Bereitung des Aloïns diente, war ebenfalls von *Gehe & Comp.* in Dresden bezogen; sie glich in ihrem Aeusseren mehr einer Aloë lucida als einer hepatica und war nicht wie die Barbadosaloë in Kürbisschalen verpackt.

---

[1]) Tydschrift voor wetensch. Pharm. II. Ser. 3. Jahrg.

[2]) Inaugural-Dissertation. Dorpat 1880.

[3]) *Flückiger*, Pharmacognosie, II. Aufl. 187.

Bei der Darstellung des Aloïns arbeitete ich nach demselben Verfahren wie beim Barbadosaloïn. Die grob gepulverte Aloë wurde mit der zehnfachen Menge kochenden, schwefelsäurehaltigen Wassers übergossen, und die Flüssigkeit nach dem Erkalten von dem Harze abgegossen. Es hatte sich nur wenig Harz ausgeschieden, während bei der von mir verarbeiteten Barbadosaloë sich eine grosse Menge, wenigstens zwei Drittel des Gewichts der in Arbeit genommenen Aloë, als Harz wieder abschied. Nachdem die Flüssigkeit auf das Doppelte des Gewichts der angewandten Aloë eingedampft und zur Krystallisation bei Seite gestellt war, schieden sich schon beim Erkalten Krystalle aus, und nach etwa acht Tagen war fast die ganze Masse zu einem Krystallbrei erstarrt. Nachdem die Krystalle von der Mutterlauge befreit waren, wurden sie ebenso wie das Barbadosaloïn aus 70 %igem Alkohol umkrystallisirt. Da das Aloïn nur wenig mit Harz verunreinigt war, so genügte ein viermaliges Umkrystallisiren, um ein vollkommen reines Material zu erhalten, welches auf dem Platinbleche ohne jeglichen Rückstand verbrannte.

Aus der wässerigen, ersten Mutterlauge, sowie aus den anderen, alkoholischen Mutterlaugen konnten noch reichliche Mengen von Aloïn erhalten werden. Die Ausbeute an reinem Aloïn betrug annähernd 16 %: hätte mir eine Centrifugalmaschine zur Verfügung gestanden, so hätte dieselbe noch bedeutend gesteigert werden können, denn beim Abwaschen der Krystalle mit verdünntem Alkohol gingen immer wieder grössere Mengen des Aloïns mit in Lösung.

Zur Unterscheidung von Cap-, Natal-, Sokotora-

Barbados und Curaçaoaloïn hatte *Treumann*[1]) verschiedene Reagentien auf dieselben einwirken lassen und war dabei zu dem Resultat gelangt, dass diese fünf Aloïne sich sehr wohl durch die dabei auftretenden Farbenveränderungen erkennen liessen, nur Barbados und Curaçaoaloïn seien schwieriger durch Farbenreactionen zu unterscheiden.

Ich habe dieselben Reactionen wie beim Barbadosaloïn mit dem Curaçaoaloïn angestellt und durchaus keinen Unterschied entdecken können; wenn *Treumann* angiebt, dass ein solcher zwischen beiden bestehe, so kann dieser wahrscheinlich nur daher herrühren, dass das eine Material nicht vollkommen rein war, was ich schon desswegen annehmen muss, weil sein Barbadosaloïn noch über 1 % Asche hinterliess.

Nach *Stoeder*[2]) soll das Aloïn der Barbadosaloë von Tannin gefällt, das der Curaçaoaloë aber nicht gefällt werden. Ich habe diese Reactionen wiederholt und dabei gefunden, dass beide Aloïne, wenn sie völlig rein sind, mit Tannin durchaus keine Fällung geben, sind sie aber noch mit Harz verunreinigt, so tritt eine mehr oder minder starke Trübung ein.

Der Schmelzpunkt des entwässerten Aloïns liegt auch bei 147 °.

Analyse des Aloïns.

Zur Bestimmung des Krystallwassers trocknete ich das lufttrockene Präparat zuerst über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht und dann im Wasserstoffstrome bei 100—110 °.

[1]) Inaugural-Dissertation. Dorpat 1880.

[2]) Jahresber. d. Fortschr. d. Pharm. 1887. 96.

Es verloren über Schwefelsäure:

1) 1,1004 gr Substanz 0,1192 gr = 10,83 % H^2O
2) 0,8314 „ „ 0,0903 „ = 10,86 „ „
3) 0,8924 „ „ 0,0990 „ = 11,09 „ „

Im Wasserstoffstrome bei 100—110° verloren:

1) noch 0,0448 gr = 4,07 % H^2O
2) „ 0,0310 „ = 3,73 „ „
3) „ 0,0287 „ = 3,22 „ „

Der Gesammtverlust an Krystallwasser betrug demnach für:

1) 14,90 % H^2O.
2) 14,59 „ „
3) 14,31 „ „

Die Differenz in dem Wassergehalte findet vielleicht darin eine Erklärung, dass die Krystalle bei den letzten beiden Proben oberflächlich verwittert waren; die Bestimmungen wurden zwar mit demselben Materiale, aber nicht zu gleicher Zeit angestellt.

Das Aloïn, welches zur Elementaranalyse gebraucht wurde, war ebenfalls bei 100—110° im Wasserstoffstrome getrocknet. Bei der Verbrennung lieferten:

1) 0,2255 gr Aloïn 0,4971 gr CO^2 und 0,1095 gr H^2O = 60,13 % C und 5,41 % H.

2) 0,2126 gr Subst. 0,4676 gr CO^2 und 0,1040 gr H^2O = 59,97 % C und 5,46 % H.

3) 0,2085 gr Aloïn 0,4587 gr CO^2 und 0,1013 gr H^2O = 60,00 % C und 5,42 % H.

4) 0,2668 gr Aloïn 0,5870 gr CO^2 und 0,1298 gr H^2O = 60,01 % C und 5,40 % H.

	I.	II.	III.
C	60,13 %	59,97 %	60,00 %
H	5,41 „	5,46 „	5,42 „
O	34,46 „	34,57 „	34,58 „

	IV.	Mittel.
C	60,01 %	60,03 %
H	5,40 „	5,42 „
O	34,59 „	34,55 „

Aus diesen Zahlen berechnen sich dieselben empirischen Formeln wie beim Barbadosaloïn, nämlich:

1) $C^{23}H^{24}O^{10}$, welche verlangt:

C	60,00 %
H	5,22 „
O	34,78 „

2) $C^{16}H^{16}O^{7}$, welche erfordert:

C	60,00 %
H	5,00 „
O	35,00 „

Ich möchte für das Aloïn der Curaçaoaloë aus denselben Gründen wie beim Barbadosaloïn die zweite Formel als die richtige annehmen.

Der Gehalt an Krystallwasser nähert sich dem von 3 Molecülen.

Berechnet:	Gefunden:
14,44 % H^2O	14,90 % H^2O
	14,59 „ „
	14,31 „ „

Einwirkung von Brom auf Aloïn.

Die Bromverbindung des Curaçaoaloïns stellte ich dar, indem ich eine wässerige Lösung des Aloïns 1:20 in überschüssiges Bromwasser goss. Der Niederschlag

von Bromaloïn wurde in derselben Weise behandelt wie das Barbadosbromaloïn und auch dreimal aus 70-procentigem Alkohol umkrystallisirt.

Den Schmelzpunkt fand ich bei 190—191°.

Beim Trocknen bei 100° bis zum constanten Gewicht verloren:

1) 1,0318 gr Subst. 0,0979 gr = 9,49% H^2O
2) 0,7497 „ „ 0,0738 „ = 9,84 „ „
3) 0,7358 „ „ 0,0731 „ = 9,93 „ „

Der Bromgehalt, nach *Carius* bestimmt, gab folgende Zahlen:

1) 0,2422 gr lieferten 0,2471 gr AgBr = 43,39% Br
2) 0,2526 „ „ 0,2576 „ „ = 43,39 „ „
3) 0,2953 „ „ 0,2999 „ „ = 43,21 „ „
4) 0,3220 „ „ 0,3274 „ „ = 43,26 „ „

Mit Bleichromat verbrannt lieferten:

1) 0,2533 gr Subst. 0,3192 gr CO^2 und 0,0656 gr H^2O = 34,39% C und 2,88% H.

2) 0,1812 gr Subst. 0,2296 gr CO^2 und 0,0451 gr H^2O = 34,55% C und 2,76% H.

3) 0,3274 gr Subst. 0,4118 gr CO^2 und 0,0740 gr H^2O = 34,30% C und 2,50% H.

4) 0,3389 gr Subst. 0,4278 gr CO^2 und 0,0776 gr H^2O = 34,43% C und 2,54% H.

	I.	II.	III.
C	34,39%	34,55%	34,30%
H	2,88 „	2,76 „	2,50 „
Br	43,39 „	43,39 „	43,21 „

	IV.		Mittel.
C	34,43%	C	34,42%
H	2,54 „	H	2,67 „
Br	43,26 „	Br	43,31 „
		O	19,60 „

Diese Analysen des Curaçaobromaloïns stimmen mit denen des Barbadosbromaloïns überein, und es kommt demselben auch die Formel $C^{16}H^{13}Br^{3}O^{7}$ zu, welche verlangt:

C	34,47
H	2,33
Br	43,09
O	20,11

Der Krystallwassergehalt ist aber ein anderer und kommt dem von $3^1/_2$ Molecülen, welche 10,16 % H^2O verlangen, nahe.

Trcumann bestimmte nur den Bromgehalt seines Präparates nach der Methode von *Hugo Schiff* und fand:

25,759 % Br
38,908 „ „
38,984 „ „

Diese drei Analysen wurden mit einem Materiale ausgeführt, das jedes Mal besonders dargestellt war.

Die grosse Differenz in dem Bromgehalte zwischen dem von *Trcumann* und dem von mir bereiteten Bromderivate weiss ich mir allerdings nicht recht zu erklären.

Einwirkung von Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid auf Aloïn.

Bei dem Versuche, ein Acetylderivat des Curaçaoaloïns darzustellen, gelang es mir ebenfalls nicht mit Acetylchlorid ein krystallisirbares Product zu erhalten; dagegen lieferten die Reactionsproducte, welche mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure dargestellt waren, verschiedentlich Krystalle, und zwar bald die

blendend weissen, harten, bald die weichen, gelben. Da beide Krystallformen in ihrem Schmelzpunkte mit denen der Barbadosacetylaloïne übereinstimmten, glaubte ich von einer Analyse derselben Abstand nehmen zu können.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Bromaloïn.

Bei der Behandlung des Tribromids des Curaçaoaloïns mit Essigsäureanhydrid gelang es mir ebenso wenig wie bei dem des Barbadosaloïns ein krystallisirendes Product zu erhalten. Die Analysen desselben stimmen allerdings nicht mit dem vorher erwähnten überein, sprechen aber auch dafür, dass es ein Gemisch von Tribromtriacetylaloïn und Tribromtetraacetylaloïn ist, nur dürfte das Mengenverhältniss der beiden Körper ein anderes sein.

Die Brombestimmungen ergaben folgende Resultate:

1) 0,4109 gr lieferten 0,3275 gr Ag Br = 33,93 % Br
2) 0,4070 gr „ 0,3199 gr „ = 33,44 „ „
3) 0,2498 gr „ 0,1990 gr „ = 33,91 „ „
4) 0,2548 gr „ 0,2038 gr „ = 34,03 „ „
5) 0,3126 gr „ 0,2515 gr „ = 34,23 „ „

Bei der Verbrennung lieferten:

1) 0,2629 gr Subst. 0,3819 gr CO^2 und 0,0753 gr H^2O = 39,63 % C und 3,12 % H.

2) 0,3290 gr Subst. 0,4770 gr CO^2 und 0,0896 gr H^2O = 39,54 % C und 3,04 % H.

	I.	II.	III.
C	39,63 %	39,54 %	—
H	3,12 „	3,04 „	—
Br	33,93 „	33,44 „	33,91 %

	IV.	V.	Mittel.
C	—	—	39,59 %
H	—	—	3,08 „
Br	34,03 %	34,23 %	33,91 „

Das Material für die Verbrennungen stammte von zwei verschiedenen Darstellungen her, bei den Brombestimmungen wurden die Analysen 1, 4 und 5 mit dem einen, 2 und 3 mit dem anderen Präparate ausgeführt.

Oxydation des Aloïns mit Salpetersäure.

Ueber die Oxydationsproducte des Curaçaoaloïns liegen bis jetzt noch keine Untersuchungen vor, deshalb schien es mir wünschenswerth zu sein, dieselben zu untersuchen, und, wenn möglich, auch noch hierdurch die Identität des Curaçaoaloïns und des Barbadosaloïns zu beweisen.

Ein Theil Aloïn wurde mit der achtfachen Menge Salpetersäure von 1,48 spec. Gewicht übergossen, dasselbe löste sich sofort mit rother Farbe; bald machte sich auch die Einwirkung der Salpetersäure geltend, indem unter Aufschäumen die Zersetzungsproducte der Salpetersäure und Kohlensäureanhydrid entwichen. Nachdem die Einwirkung in der Kälte vorbei war, wurde die Lösung in eine Retorte gethan und die Salpetersäure abdestillirt; der Rückstand wurde noch einmal mit der vierfachen Menge Salpetersäure von derselben Concentration übergossen und dieselbe wiederum abdestillirt. Den gelben Rückstand in der Retorte nahm ich nun mit Wasser auf und wusch ihn auf einem Filter so lange aus, bis die ablaufende, gelbe Flüssigkeit anfing sich roth zu färben. In derselben konnte

Pikrinsäure leicht durch einen Wollfaden nachgewiesen werden. Ein Theil der Flüssigkeit mit kohlensaurem Natrium neutralisirt, gab auf Zusatz von Chlorcalcium einen weissen Niederschlag, der sich nicht in Essigsäure, wohl aber in Salzsäure löste, wodurch also die Gegenwart von Oxalsäure bewiesen war.

Der Rückstand auf dem Filter wurde abgepresst, getrocknet und mit einer Lösung von essigsaurem Kalium so lange gekocht, bis er sich vollkommen gelöst hatte. Aus der dunkelrothen Lösung schied sich das chrysaminsaure Kalium in wohl ausgebildeten Krystallen aus. Dieselben wurden noch einmal aus heissem Wasser umkrystallisirt, und dann aus einem Theile derselben die Chrysaminsäure mit Salpetersäure abgeschieden. Zur näheren Charakterisirung der Chrysaminsäure kochte ich eine Probe mit einer stark verdünnten Lösung von Kaliumsulfhydrat: es färbte sich die Flüssigkeit unter Bildung von Hydrochrysamid sofort prachtvoll blau.

Die Producte, welche bei der Oxydation des Curaçaoaloïns mit Salpetersäure entstehen, sind also auch, wie beim Barbados und Sokotrinaaloïn, Kohlensäureanhydrid, Oxalsäure, Pikrinsäure und Chrysaminsäure.

Durch diese Untersuchungen des Curaçaoaloïns dürfte zur Genüge bewiesen sein, dass dasselbe mit dem Barbadosaloïn identisch ist.

III.

Aloïn aus Natalaloë.

Ganz verschieden, sowohl in seinen physikalischen, als auch in seinen chemischen Eigenschaften, von dem Aloïn der Barbados und Curaçaoaloë ist das Natalaloïn. Dasselbe wurde im Jahre 1871 von *Flückiger*[1]) aus einer Probe Aloë von Port-Natal, welche derselbe von *Hanbury* in London erhalten hatte, isolirt und näher untersucht. Er gab demselben die Formel $C^{68}H^{76}O^{30}$ oder halbirt $C^{34}H^{38}O^{15}$.

Später hat *Tilden*[2]) dieses Aloïn einer eingehenden Prüfung unterzogen, und es gelang ihm auch ein Acetylderivat darzustellen, während es *Flückiger* nicht gelingen wollte, irgend ein Substitutionsproduct zu erhalten. Nach den Analysen des reinen Natalaloïns und des Natalacetylaloïns glaubt *Tilden* diesem Körper die Formel $C^{50}H^{56}O^{22}$ oder $C^{25}H^{28}O^{11}$ geben zu müssen.

Nach *von Sommaruga* und *Egger*[3]) soll dem Natalaloïn die Formel $C^{16}H^{18}O^{7}$ zukommen. Diese Forscher haben jedoch das Natalaloïn nicht selbst

[1]) Jahresber. d. Fortschr. d. Pharm. 1871, 18 und Pharm. journ. and trans. 3. Ser. II. 193—196.

[2]) Jahresber. d. Fortschr. d. Pharm. 1872, 28 und Pharm. journ. and trans. 3. Ser. II. 441.

[3]) Jahresber. d. Fortschr. d. Pharm. 1874, 55 und Wiener Anz. 1874, 115 und Chem. Centralbl. 1874, 422.

analysirt, sondern die oben angeführte Formel aus den Analysen von *Tilden* berechnet.

In neuerer Zeit hat *Treumann*[1]) das Natalaloïn noch einmal untersucht, er stellt für dasselbe die Formel $C^{45}H^{55}O^{20}$ oder $C^{16}H^{19}O^{7}$ auf.

Da die Ansichten über die Formel des Natalaloïns noch weiter auseinander gehen, als dies bei den übrigen Aloïnen der Fall ist, so schien es mir von Interesse zu sein, die Untersuchungen zu wiederholen und, wenn möglich, durch neue zu erweitern.

Bei der Darstellung des Natalaloïns verfuhr ich anfangs nach dem von *Flückiger* angegebenen Verfahren, indem ich die zerkleinerte Aloë mit der gleichen Gewichtsmenge Alkohols von 0,820 spec. Gew., der auf etwa 50° erwärmt war, zerrieb, und schliesslich die ungelöst gebliebenen Krystalle durch Absaugen und Waschen mit verdünntem Alkohol vom Harze befreite. Da aber die Krystalle durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Methylalkohol nur schwer zu reinigen waren, weil sie offenbar noch viel harzige Substanz einschlossen, so versuchte ich ein anderes Verfahren der Darstellung.

Die sehr fein gepulverte und durchgesiebte Aloë wurde in die sechsfache Menge kochenden Wassers unter Umrühren eingetragen: das Harz löste sich sofort, während das Aloïn, weil es in Wasser so gut wie unlöslich ist, sich absetzte. Die heisse Harzlösung wurde abgegossen und das Aloïn noch einige Male mit siedendem Wasser gewaschen. Schliesslich wurde es durch Abpressen vom Wasser befreit. Das trockene Aloïn wurde nun in kochendem

[1]) Inaugural-Dissert. Dorpat 1880.

Alkohol gelöst und die Lösung filtrirt. Beim freiwilligen Verdunsten schied sich das Aloïn in grossen, wohl ausgebildeten Krystallen aus, die nur noch einer einmaligen Umkrystallisation bedurften, um vollkommen rein und zur Analyse geeignet zu werden.

Da das Natalaloïn etwa 70 Theile Alkohols zur Lösung erfordert und desswegen nur mit einem grossen Verluste an Alkohol rein zu gewinnen ist, verfuhr ich bei der Bereitung grösserer Mengen in der Weise, dass ich das Rohaloïn mit der zur Lösung erforderlichen Menge Alkohols am Rückflusskühler so lange kochte, bis es gelöst war. Die Lösung wurde nun filtrirt, und dann der Alkohol zum grössten Theile abdestillirt; es schied sich das Aloïn dabei durchaus nicht aus, da wahrscheinlich geringe, beigemengte Spuren von Harz die Löslichkeit desselben in Alkohol erhöhen, ebenso wie es auch beim Barbadosaloïn der Fall ist. Die sehr concentrirte Lösung wurde dann schnell in ein Becherglas gegossen und bis zum Erkalten umgerührt, auf diese Weise erhielt ich das Aloïn in Form kleiner, schuppenförmiger Krystalle von der Farbe des präcipitirten Schwefels. Diese Krystalle konnten sehr leicht durch Absaugen von der Mutterlauge befreit werden und waren, nachdem sie noch einmal in derselben Weise durch gestörte Krystallisation gereinigt waren, völlig rein.

Bei der Behandlung der gepulverten Natalaloë mit heissem Wasser geht nur sehr wenig Aloïn mit in Lösung. Die wässerige Harzlösung und diejenigen Wassermengen, welche zum Nachwaschen des Rohaloïns gedient hatten, vereinigte ich, und als sich nach dem Erkalten das Harz fast vollständig wieder ausgeschieden hatte, dampfte ich die Flüssigkeit im

Wasserbade auf ein kleines Volumen ein; es schieden sich in derselben allerdings einige Krystalle aus, die Menge war aber so gering, dass sie bei weiteren Darstellungen vernachlässigt wurde. Die Ausbeute betrug 14 % reines Aloïn.

Das Natalaloïn unterscheidet sich von den anderen Aloïnen zunächst durch seine Krystallform und durch grössere Beständigkeit gegen Alkalien; von Natronlauge wird es leicht gelöst und kann daraus durch Zusatz einer Säure wieder abgeschieden werden. Erst durch längeres Kochen mit Natronlauge verändert sich das Aloïn, indem sich die Lösung bräunt, aus derselben scheiden dann Säuren kein Aloïn mehr aus.

Das Natalaloïn ist nicht im Stande, wie schon *Flückiger*[1]) und auch *Tilden*[2]) angeben, mit den Halogenen Substitutionsproducte zu liefern. Versetzt man eine Lösung von Natalaloïn in Essigsäure oder Natronlauge, welche mit Wasser stark verdünnt ist, mit einem Ueberschuss von Bromwasser, so entsteht zwar ein Niederschlag, derselbe löst sich aber beim Auswaschen zum grössten Theile wieder auf. Es wollte mir durchaus nicht gelingen, diese Bromverbindung in Krystallen zr erhalten, die Lösungen zersetzten sich immer sehr bald. *Treumann*[3]) sagt, dass er mit Bromwasser auch beim Natalaloïn einen Niederschlag erhalten habe, doch giebt er nicht an, ob er denselben auch krystallisirt erhalten hat. Er fand in seinem Bromderivat 40,591 und 42,057 % Brom.

Wird das Natalaloïn mit Salpetersäure oxydirt,

[1]) Jahresber. d. Fortschr. d. Pharm. 1871, 21.
[2]) Jahresber. d. Fortschr. d. Pharm. 1872, 29.
[3]) Inaugural-Dissert. Dorpat 1880.

so erhält man eine hellgelbe Flüssigkeit. *Flückiger* konnte in derselben nur Oxalsäure nachweisen, während *Tilden* daneben noch Pikrinsäure aber keine Chrysaminsäure fand. Ich habe die Oxydation des Natalaloïns mit Salpetersäure, sowohl mit concentrirter, als auch mit verdünnter, wiederholt, in beiden Fällen erhielt ich Lösungen, in welchen sich Oxalsäure und Pikrinsäure leicht nachweisen liessen, letztere schied sich sogar in gut ausgebildeten Krystallen aus. Chrysaminsäure dagegen war nicht vorhanden.

Durch die von *Histed*[1]) angegebene Reaction lässt sich das Natalaloïn leicht von allen anderen Aloïnen unterscheiden; wird eine Probe in concentrirter Schwefelsäure gelöst, und hält man einen mit rauchender Salpetersäure befeuchteten Glasstab darüber, so färbt sich die Lösung smaragdgrün, welche Färbung bald in eine rothe und dann in eine blaue übergeht.

Beim Erhitzen im Capillarröhrchen erweicht das Natalaloïn gegen 180° und schmilzt bei 210° unter Zersetzung.

In Uebereinstimmung mit *Flückiger* fand ich, dass das Natalaloïn selbst nach längerer Zeit über Schwefelsäure kein Wasser abgab, dagegen machte ich die Bemerkung, dass es beim Trocknen im Trockenschranke oder im Wasserstoffstrome bei 100—110° bis zu 3,25 % an Gewicht abnahm, während nach *Flückiger* das Aloïn bei 100° und 284° F. selbst nach mehreren Tagen kein Wasser verlieren, sondern erst bei 320° F. unter Zersetzung, indem es sich grau färbt, 3,8 % an Gewicht einbüssen soll.

[1]) Jahresber. d. Pharm. 1871, 20.

Analyse des Aloïns.

1) 1,9630 gr bei 100—110° im Wasserstoffstrome getrocknet verloren 0,0637 gr = 3,25 % H^2O.

2) 0,9952 gr in derselben Weise getrocknet verloren 0,0308 gr = 3,09 % H^2O.

3) 1,0017 gr im Trockenschranke bei 110° getrocknet nahmen um 0,0173 gr ab = 1,73 % H^2O.

Alle drei Proben stammten je von einer besonderen Darstellung her, 2 war gestörte Krystallisation.

Bei der Verbrennung des entwässerten Aloïns fand ich folgende Zahlen:

1) 0,3442 gr gaben 0,7638 gr CO^2 und 0,1721 gr H^2O = 60,52 % C und 5,55 % H.

2) 0,3043 gr gaben 0,6742 gr CO^2 und 0,1554 gr H^2O = 60,43 % C und 5,69 % H.

3) 0,2756 gr lieferten 0,6133 gr CO^2 und 0,1409 gr H^2O = 60,70 % C und 5,70 % H.

4) 0,2823 gr lieferten 0,6269 gr CO^2 und 0,1426 gr H^2O = 60,57 % C und 5,60 % H.

5) 0,2887 gr gaben 0,6394 gr CO^2 und 0,1440 gr H^2O = 60,41 % C und 5,54 % H.

	I.	II.	III.
C	60,52 %	60,43 %	60,70 %
H	5,55 „	5,69 „	5,70 „
O	33,93 „	33,88 „	33,60 „
	IV.	V.	Mittel.
C	60,57 %	60,41 %	60,53 %
H	5,60 „	5,54 „	5,62 „
O	33,83 „	34,05 „	33,85 „

Flückiger fand bei seinen Analysen folgende Procente:

	I.	II.	III.
C	58,99 %	59,14 %	61,18 %
H	6,17 „	6,24 „	5,92 „

	IV.	V.	Mittel.
C	58,38 %	60,15 %	59,56 %
H	5,95 „	6,24 „	6,10 „

Tilden's Analysen sind folgende:

	I.	II.	Berechnet für $C^{50}H^{56}O^{22}$
C	59,59 %	59,53 %	59,52 %
H	6,07 „	5,86 „	5,55 „
O	—	—	34,92 „

Trcumann fand als Mittelzahl von fünf Analysen:

C	58,936 %
H	6,016 „
O	35,048 „

und berechnete daraus die Formel $C^{45}H^{55}O^{20}$.

Aus den von mir bei der Analyse gefundenen Zahlen leitet sich die Formel $C^{24}H^{26}O^{10}$ ab;

	Gefunden:	Berechnet:
C	60,53 %	60,76 %
H	5,62 „	5,49 „
O	33,85 „	33,75 „

Der Gehalt an Krystallwasser entspricht bei den Bestimmungen 1 und 2 einem Molecüle H^2O, welches 3,66 % verlangt, bei der Bestimmung 3 dagegen $^1/_2 H^2O = 1{,}86$ %.

Das Natalaloïn scheint also ebenso wie das gewöhnliche Aloïn im Stande zu sein, wechselnde Mengen von Krystallwasser zu binden. Dass *Flückiger* und

Tilden in ihren Präparaten kein Krystallwasser fanden, dürfte dem Umstande zuzuschreiben sein, dass sie zum Umkrystallisiren Methylalkohol anwandten, während ich 96procentigen Aethylalkohol gebrauchte.

Einwirkung von Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid auf Aloïn.

Tilden[1]) stellte sein Acetylderivat vom Natalaloïn dar, indem er Acetylchlorid darauf einwirken liess und die Reaction durch gelindes Erwärmen vollendete. Dabei erhielt er eine firnissähnliche Masse, welche aus Aetheralkohol in mikroskopischen, rhombischen Tafeln und Octaëdern krystallisirte.

Bei der Darstellung des Natalacetylaloïns arbeitete ich in derselben Weise wie *Tilden*. Die nach dem Verdunsten des Acetylchlorids zurückbleibende, gelbe Masse löste sich sehr leicht in einer Mischung von Alkohol und Aether; beim Verdampfen des Lösungsmittels schieden sich blendend weisse Krystalle des Acetylaloïns aus, jedoch war die Ausbeute immer verhältnissmässig klein zur Menge des in Arbeit genommenen Aloïns. Genau dieselbe Verbindung erhielt ich, wenn ich die Reaction mit Essigsäureanhydrid und einer Spur Schwefelsäure ausführte. Nachdem das überschüssige Essigsäureanhydrid durch Waschen mit Wasser entfernt war, blieb eine harte, harzige Masse zurück, welche in Aetheralkohol gelöst schöne Krystalle lieferte.

Die auf die eine oder die andere Weise gewonnenen Krystalle stimmen sowohl in ihrem Schmelzpunkte, als auch in ihrer Zusammensetzung überein. Beim Er-

[1]) Jahresber. d. Fortschr. d. Pharm. 1872, 28.

hitzen erweichen sie bei 230° und schmelzen bei 250—255°. Das Natalacetylaloïn löst sich ebenso wie das Aloïn selbst sehr schwer in Alkohol.

Bei der Analyse des Acetylaloïns erhielt ich folgende Resultate:

1) 0,2560 gr gaben 0,5481 gr CO^2 und 0,1183 gr H^2O = 59,66 % C und 5.23 % H.

2) 0,2067 gr lieferten 0,4522 gr CO^2 und 0,0973 gr H^2O = 59,65 % C und 5,22 % H.

3) 0,2181 gr gaben 0,4783 gr CO^2 und 0,1028 gr H^2O = 59,79 % C und 5,23 % H.

	I.	II.	III.
C	59,66 %	59,65 %	59,79 %
H	5,23 „	5,22 „	5,23 „
O	35,11 „	35,13 „	34,98 „

Gefunden im Mittel:

C	59,70 %
H	5,21 „
O	35,07 „

Berechnet für:

	$[C^{24}H^{20}(C^2H^3O)^6O^{10}]$.	$[C^{24}H^{21}(C^2H^3O)^5O^{10}]$
C	59,51	59,65
H	5,23	5,26
O	35,26	35,09

Das Natalacetylaloïn scheint also ein Pentaacetylaloïn zu sein, dasselbe enthält kein Krystallwasser. Das Material für die Analyse 1 war mit Acetylchlorid dargestellt, das für die Analysen 2 und 3 dagegen mit Essigsäureanhydrid.

Tilden betrachtet das Acetylderivat unter Annahme der von ihm aufgestellten Formel als ein Hexaacetylaloïn.

Mit Benzoylchlorid konnte keine Verbindung erhalten werden, dasselbe wirkte zersetzend auf das Natalaloïn ein.

Bestimmung von Methoxyl im Natalaloïn und im Pentaacetylaloïn.

Anders als beim Barbadosaloïn gestaltete sich beim Natalaloïn die Prüfung auf Methoxyl; nachdem ich mich durch einen qualitativen Vorversuch von der Anwesenheit dieses Atomcomplexes überzeugt hatte, führte ich vom Aloïn sowie auch zur Controlle vom Acetylaloïn je zwei Bestimmungen aus.

Es gaben beim Aloïn:

1) 0,3064 gr Substanz 0,1535 gr AgJ = 6,59 % Methoxyl.

2) 0,3828 gr 0,2163 gr AgJ = 7,45 % Methoxyl.

Berechnet für $[C^{23}H^{23}(OCH^3)O^9]$:

6,54 % Methoxyl.

Gefunden:

6,59 % und 7,45 % Methoxyl.

Beim Pentaacetylaloïn lieferten:

1) 0,2888 gr 0,0967 gr AgJ = 4,43 % Methoxyl.

2) 0,2980 „ 0,1059 „ „ = 4,70 „ „

Berechnet für $[C^{23}H^{18}(OCH^3)(C^2H^3O)^5O^9]$:

4,53 % Methoxyl.

Gefunden:

4,43 % und 4,70 % Methoxyl.

Wie aus diesen Bestimmungen hervorgeht, ist in dem Natalaloïn eine Methoxylgruppe enthalten.

Zusammenstellung der Resultate.

Als Hauptresultate dieser Arbeit können hervorgehoben werden:

1) Dem Barbadosaloïn kommt keine der bisher gebräuchlichen Formeln zu, sondern, wie aus meinen zahlreichen, übereinstimmenden Analysen des reinen Aloïns und der Brom- und Acetylderivate hervorgeht, die Formel $C^{16}H^{16}O^{7}$.

2) Das Barbadosaloïn bildet zwei Acetylderivate, ein Hexa- und ein Triacetylaloïn.

3) Es enthält keine Methoxylgruppen.

4) Curaçaoaloïn ist identisch mit dem Barbadosaloïn.

5) Dem Natalaloïn ist die Formel $C^{24}H^{26}O^{10}$ zuzuertheilen.

6) Es kann unter geeigneten Umständen $^1/_2$ und 1 Molecül Krystallwasser binden.

7) Das Natalaloïn liefert nur ein Acetylderivat, ein Pentaacetylaloïn.

8) Das Natalaloïn enthält eine Methoxylgruppe.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden im Laboratorium des pharmakologischen Instituts ausgeführt. Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. H. Meyer,

auf dessen Anregung dieselben unternommen wurden, gestatte ich mir an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen für das grosse Interesse, welches er stets allen meinen Arbeiten entgegengebracht.

Marburg a. L., im Juni 1889.